Über die Konstitution der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-monoxime und 1,2-Diketon-dioxime

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt

von

Leni Buchholz

aus

Magdeburg

BONN 1930

Verein Studentenwohl

Referent:

Prof. Dr. Dr. ing. e. h. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. Dr. ing. e. h. Paul Pfeiffer, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Inhaltsverzeichnis.

A. Theoretischer Teil.

I. Konfiguration der 1,2-Diketon-monoxime 7
II. Konfiguration der 1,2-Diketon-dioxime 9
III. Ältere Anschauungen über die Konfiguration der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-monoxime und -dioxime. . 11
IV. Neue Konstitutionsformeln der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-monoxime 12
V. Neue Konstitutionsformeln der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-dioxime 17

B. Experimenteller Teil.

I. Innere Komplexsalze des α-Benzilmonoxims.

a) Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. α-Benzilmonoxim 23
2. cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromid . . 24
3. Natrium-hexanitrokobaltiat 26
4. Kalium-hexarhodanatochromiat 27

b) Darstellung der inneren Komplexsalze.

1. Bromid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2 \cdot 3H_2O$ 27
2. Jodid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]J_2 \cdot nH_2O$ 29
3. Rhodanid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\ [SCN]_2$ 30
4. Perchlorat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\ [ClO_4]_2 \cdot H_2O$ . . . 30
5. Bichromat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\ Cr_2O_7$ 31
6. Hexanitrokobaltiat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]_3\ [Co(NO_2)_6]_2 \cdot 8H_2O$. 32
7. Kobaltiverbindung des α-Benzilmonoxims, $[Co(C_{14}H_{10}O_2N)_3]$ 33
8. Negativer Versuch mit $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ 33

II. Innere Komplexsalze der o-Oxyketimine, eines Oxim-imins und eines Dioxims. 34

a) Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. o-Oxyacetophenon 34
2. Chinacetophenonmonomethyläther 35
3. Benzalpäonol 36
4. Diacetylmonoxim 36
5. α-Benzildioxim 37

b) Darstellung der inneren Komplexsalze.
1. o-Oxyacetophenon-nickel, $[(C_8H_7O_2)_2Ni]$ 38
2. o-Oxyacetophenon-imin-nickel, $[(C_8H_8ON)_2Ni]$ . . . 39
3. Chinacetophenonmonomethyläther-imin-nickel, $[(C_9H_{10}O_2N)_2Ni]$ 40
4. Benzalpäonol-imin-nickel, $[(C_{16}H_{14}O_2N)_2Ni]$ 42
5. Diacetylmonoxim-imin-nickel, $[(C_4H_7ON_2)_2Ni]$ . . . 44
6. Kobaltiverbindung des α-Benzildioxims, $[Co(C_{14}H_{11}O_2N_2)_3]$ 44

THEORETISCHER TEIL.

Es gibt innere Komplexsalze der 1,2-Diketonmonoxime und innere Komplexsalze der 1,2-Diketondioxime. Um die Formulierung dieser inneren Metallkomplexsalze verstehen zu können, müssen wir zunächst Einiges über die Konfiguration der Oxime sagen:

I. Konfiguration der 1,2-Diketon-monoxime.

Die ursprüngliche Konfigurationsbestimmung der Diketonmonoxime beruhte auf der Beckmann'schen Umlagerung[1]). Man hat lange geglaubt, daß die Umlagerung der Ketoxime ungleichartig substituierter Ketone derartig vor sich geht, daß die Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Substituenten den Platz wechselt:

$$\begin{array}{l} R\cdot C\cdot R' \\ \| \\ NOH \end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{l} R\cdot C\cdot O; \\ | \\ NH\cdot R' \end{array} \qquad \begin{array}{l} R\cdot C\cdot R' \\ \| \\ HON \end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{l} OC\cdot R' \\ | \\ R\cdot HN \end{array}$$

Man war eben der Ansicht, daß sich intramolekulare Umlagerungen um so leichter abspielen werden, je näher die reagierenden Gruppen im Raum stehen. Diese Annahme war aber experimentell nicht begründet. Hiernach teilte man dem α-Benzilmonoxim die syn-Formel:

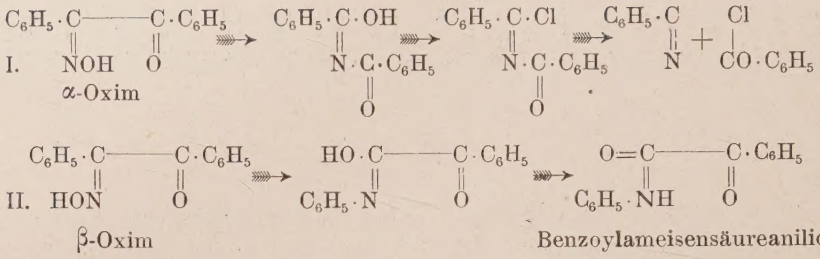
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}C\cdot C_6H_5, \\ \quad \| \qquad \| \\ \quad NOH \quad O \end{array}$$

dem β-Benzilmonoxim die anti-Formel:

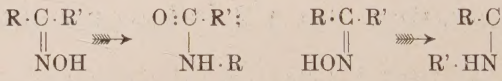
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ \quad \| \qquad \| \\ \quad HON \quad O \end{array}$$

zu, indem man die Beckmann'sche Umlagerung folgendermaßen formulierte:

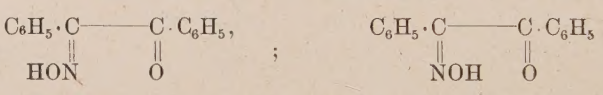
[1]) B. **19**, 988 (1886).



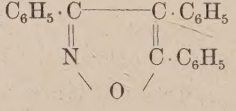
Vor einigen Jahren hat nun Meisenheimer mit seinen Schülern[1]) bewiesen, daß die Beckmann'sche Umlagerung bisher falsch gedeutet worden ist. Die Umlagerung erfolgt zwischen den in anti-Stellung befindlichen Gruppen:



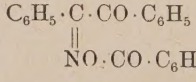
Demzufolge müssen wir die Formeln der isomeren Benzilmonoxime vertauschen und erhalten dann folgende Konfigurationen:



Meisenheimer beweist seine Anschauung folgendermaßen: Bei dem oxydativen Abbau von Triphenyl-isoxazol:



als Hauptprodukt das Benzoylderivat des β-Benzilmonoxims:



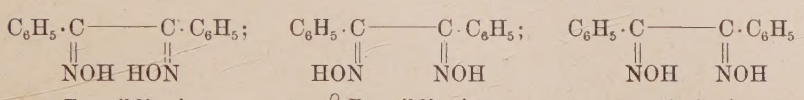
In dem Oxydationsprodukt sind die Karbonylgruppen durch Sprengung der Doppelbindung entstanden. Sie müssen also unbedingt benachbart sein. Daraus folgt, daß das Oxydationsprodukt das Benzoylderivat desjenigen Oxims sein muß, das die syn-Konfiguration besitzt, also das Oxim-Hydroxyl und den Benzoylrest in Nachbarstellung hat. Da man nun das Benzoyl-

[1]) B. **54**, 2, 3207 und 3195 (1921).

derivat des β-Benzilmonoxims erhält, so müssen die älteren Formeln für die isomeren Monoxime vertauscht werden; denn bisher wurde dem β-Benzilmonoxim die anti-Konfiguration zugeschrieben, was aber mit der vorstehenden Reaktion nicht verträglich ist.

II. Konfiguration der 1,2-Diketon-dioxime.

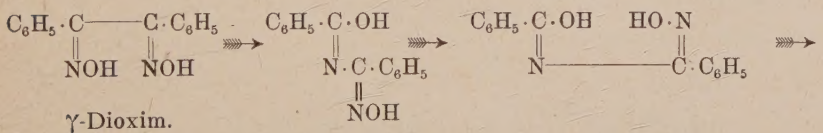
Die Konfigurationsformeln der isomeren Dioxime wurden ebenfalls aus dem Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung abgeleitet. Man nahm für die Benzildioxime folgende Formeln an:



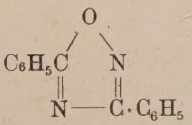
α-Benzildioxim. syn-Form. | β-Benzildioxim. anti-Form. | γ-Benzildioxim. amphi-Form.

Die Konfigurationsformel für γ-Benzildioxim bleibt auch bei Meisenheimer bestehen, da sie unabhängig von der Auslegung der Beckmann'schen Umlagerung ist.[1]) Die Umlagerung führt, wenn sich nur eine Oximidogruppe umlagert, stets zum Dibenzenylazoxim, ob wir nun nach der älteren Auffassung oder nach Meisenheimer formulieren:

Ältere Formulierung:



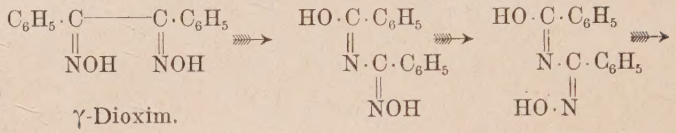
γ-Dioxim.



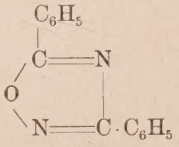
Dibenzenylazoxim.

[1]) A. **274,** 36,39 (1893).

Meisenheimersche Formulierung:



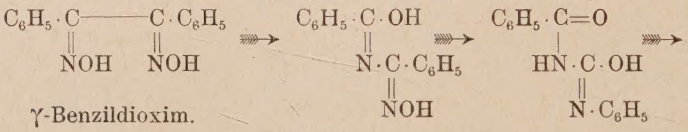
γ-Dioxim.



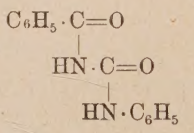
Dibenzenylazoxim.

Lagern sich beide Oximreste um, so muß in jedem Fall Phenylbenzoylharnstoff entstehen:

Ältere Formulierung:

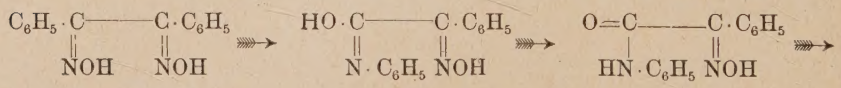


γ-Benzildioxim.

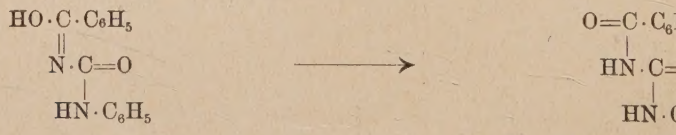


Phenyl-benzoylharnstoff.

Meisenheimersche Formulierung:

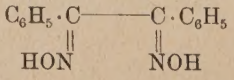


γ-Benzildioxim.



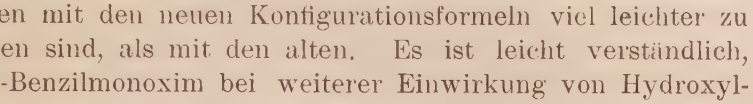
Phenyl-benzoylharnstoff.

Ebenso wie bei den Monoximen müssen wir aber die Formeln des α- und β-Dioxims vertauschen. Meisenheimer schreibt α-Benzildioxim in der anti-Form:

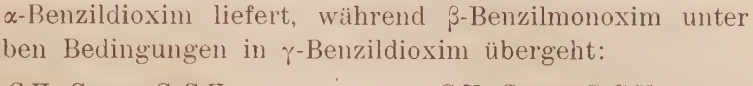


und β-Benzildioxim in der s y n - Form:

Gerade bei den Dioximen stellte sich heraus, daß ihre Eigenschaften mit den neuen Konfigurationsformeln viel leichter zu erklären sind, als mit den alten. Es ist leicht verständlich, daß α-Benzilmonoxim bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin α-Benzildioxim liefert, während β-Benzilmonoxim unter denselben Bedingungen in γ-Benzildioxim übergeht:

I. 

α-Benzilmonoxim. α-Benzildioxim.

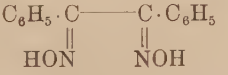
II. 

β-Benzilmonoxim. γ-Benzildioxim.

In beiden Fällen nimmt die neu eintretende Oximidogruppe dieselbe Stellung ein. β-Benzildioxim liefert, wie jetzt leicht verständlich ist, als einziges Dioxim beim Erhitzen ein Anhydrid.

β-Benzildioxim.

Mit der alten Auffassung von der Konfiguration des β-Benzildioxims ließ sich diese Tatsache nicht erklären, da man ja dem β-Benzildioxim die anti-Formel



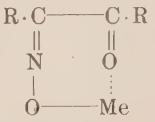
zuerteilte.

III. Ältere Anschauungen über die Konfiguration der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-monoxime und -dioxime.

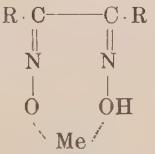
Das Gebiet dieser inneren Komplexsalze hat vor einer Reihe von Jahren T s c h u g a e f f erschlossen: Er fand,[1]) daß

[1]) J. pr. Ch. **76,** 91, (1907).

von den stereoisomeren Formen des Benzilmonoxims nur das α-Benzilmonoxim innere Komplexsalze gibt, und erteilte diesen im Sinne der damaligen Anschauung über die Konfiguration des α-Monoxims die folgende Formel:



Das Metall ist hier durch eine Hauptvalenzkraft an den Oximsauerstoff und durch eine Nebenvalenzkraft an den Karbonylsauerstoff gebunden. Analog dieser Schreibweise der inneren Komplexsalze des Monoxims formulierte Tschugaeff die inneren Komplexsalze der α-Dioxime der 1,2-Diketone folgendermaßen:[1])

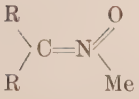


Die isomeren Formen des α-Benzildioxims, die β- und die γ-Form geben keine inneren Komplexsalze.

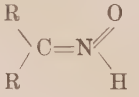
IV. Neue Konstitutionsformeln der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketonmonoxime.

Aus den Anschauungen von Meisenheimer über die Konfiguration der Oxime ergibt sich eine große Schwierigkeit, die inneren Komplexsalze des α-Benzilmonoxims im Sinne von Tschugaeff zu formulieren. Das α-Benzilmonoxim hat ja die anti-Konfiguration, so daß das Oximhydroxyl in einer zur inneren Komplexsalzbildung ungünstigen Konfiguration steht. Diese Schwierigkeit kann man unter Beibehaltung der Meisenheimerschen Formeln sofort beheben, wenn man die durch nichts gestützte Annahme, daß in den Schwermetallsalzen der Oxime das Metallatom am Sauerstoff sitzt, fallen läßt und diesen Verbindungen die allgemeine Formel:

[1]) J. pr. Ch. **75,** 154 (1907).

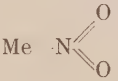


gibt, nach der sie sich von einem tautomeren Oxim:



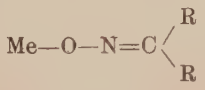
ableiten. Daß eine solche Formulierung der Schwermetallsalze der Oxime berechtigt ist, zeigt die Tatsache, daß in der Kobaltiakreihe die NO_2-Verbindungen im allgemeinen in zwei isomeren Formen auftreten, als Nitrito- und als Nitro-verbindungen:

Nitritoverbindung.

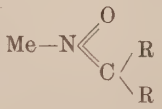


Nitroverbindung,

von denen stets die ersteren außerordentlich labil sind und schon beim Lagern in die stabilen Nitroverbindungen übergehen, so daß sich die Bindung des Kobalts an Stickstoff als besonders stabil erweist. Diese NO_2-Verbindungen sind aber in ihrer Konstitution durchaus den Metallsalzen der Oxime an die Seite zu stellen, so daß von den beiden möglichen Formulierungen I und II der letzteren:



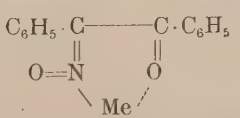
I



II

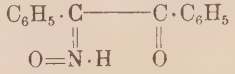
nur die zweite, nach der das Metallatom an Stickstoff gebunden ist, in Betracht kommen kann.[1])

Das hat nun zur Folge, daß wir den inneren Komplexsalzen des α-Benzilmonoxims die Konstitutionsformel:



[1]) Diese Betrachtungen beziehen sich natürlich nicht auf die Alkali- und Erdalkalisalze der Oxime.

geben müssen, die in vollem Einklang mit der Meisenheimerschen Konfigurationsformel des α-Oxims steht; denn die Formel der zugrundeliegenden Wasserstoffverbindung:

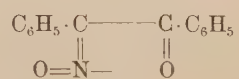


ist der Konfiguration nach identisch mit der Meisenheimerschen anti-Formel:

da die Stellung des Oxim-Wasserstoffs konfigurativ nicht festgelegt ist.

Über die Entstehungsweise der inneren Komplexsalze des α-Benziloxims sagen diese Betrachtungen naturgemäß nichts aus. Ich möchte mich hier der Ansicht von Hieber[1]) anschließen, nach der sich das Metallsalz zunächst koordinativ an den Oximstickstoff anlagert, worauf erst in zweiter Phase unter Säureabspaltung Substitution erfolgt.

Wesentlich ist noch die Prüfung der Frage, ob denn die Metallverbindungen des α-Benziloxims wirklich innere Komplexsalze sind, ob also in ihnen das Metallatom außer an den Oximstickstoff noch mittels Nebenvalenz an den Karbonylsauerstoff gebunden ist. Oder anders ausgedrückt, wir müssen noch prüfen, ob in diesen Verbindungen der Oximrest:

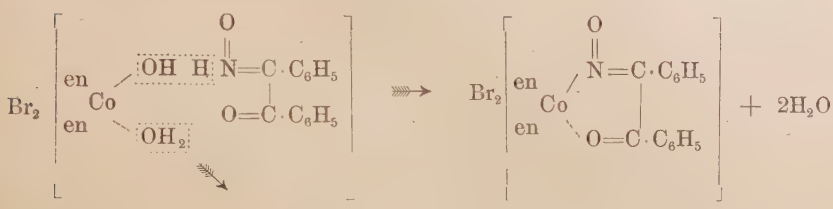


wirklich zwei Koordinationsstellen besetzt oder nur eine; im ersteren Falle würde ein inneres Komplexsalz, im letzteren aber ein gewöhnliches Salz vorliegen. Experimentell muß man hier so vorgehen, daß man den Oximrest in ein Metalliaksalz einbaut, dessen Zentralatom eine konstante Koordinationszahl hat, also am besten in ein komplexes Kobaltsalz.

---

[1]) W. Hieber und F. Leutert, B. **62,** 1839 (1929).

Es gelang uns nun, das α-Benzilmonoxim (aber nicht das β-Oxim!) mit cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromid in wässrig-alkoholischer Lösung in Reaktion zu bringen und gemäß der folgenden Gleichung:



ein Benzilmonoximo-diäthylendiaminkobaltisalz darzustellen.

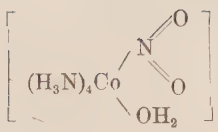
Durch doppelte Umsatzreaktionen ließ sich das Bromid in weitere Salze der Reihe überführen, die alle der allgemeinen Formel:

$$[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]X_2$$

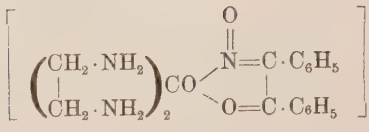
entsprechen, ein Beweis dafür, daß beide Bromatome Ionencharakter haben, also, gemäß unserer Formulierung, nicht zum komplexen Radikal gehören. Es wurden so das Jodid, Rhodanid, Perchlorat, Bichromat und Hexanitrokobaltiat der Reihe dargestellt und näher charakterisiert. Sie sind sämtlich, wie auch das Bromid, orangegelb bis orange gefärbt und lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion, und je nach der Konzentration mit gelber bis orangegelber Farbe.

In diesen Salzen nimmt nun ganz sicher der Oximrest $C_{14}H_{10}O_2N$ zwei Koordinationsstellen ein, da Kobalt stets die Koordinationszahl 6 besitzt und koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen dieses Metalls nicht bekannt sind.

Damit ist also die innere Komplexsalznatur der äthylendiaminhaltigen Salze bewiesen. Darüber hinaus aber müssen wir aus der orangegelben Farbe der Salze den Schluß ziehen, daß in ihnen der Oximrest $R_2 \cdot C{=}NO$ durch den Stickstoff an das Metallatom gebunden ist, ganz in Übereinstimmung mit unseren obigen Überlegungen. Denn eine ganz ähnliche, braungelbe Farbe besitzen die Nitro-aquo-tetramminsalze I,



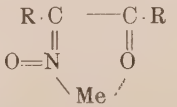
I.



II.

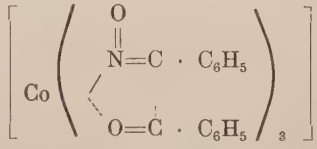
von denen wir unsere Oximkomplexsalze II durch Substitution von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen durch organische Reste ableiten können, also durch einen Vorgang, der erfahrungsgemäß die Farbe der Verbindungen nicht wesentlich ändert, da der farbgebende Kern des Moleküls (CoN_5O) unversehrt erhalten bleibt. Wäre der Oximrest durch sein Sauerstoffatom an Kobalt geknüpft, so müßten rote Salze vorliegen.

Wir dürfen nach diesen Ergebnissen annehmen, daß ganz allgemein die Schwermetallsalze der 1,2-Diketonmonoxime zu den inneren Komplexsalzen gehören und der Konstitutionsformel:

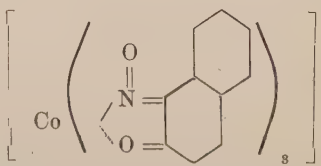


gehorchen.

Dem in der vorläufigen Mitteilung von Pfeiffer und Richarz[1]) bereits beschriebenen Kobaltisalz des α-Benzilmonoxims, für das ich eine neue Darstellungsweise gefunden habe, werden wir also die Formel:



und dem analytisch wichtigen Kobaltisalz des Nitroso-β-naphtols die Formel:

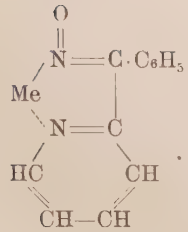


geben.

Diesen Salzen schließen sich noch die inneren Komplexsalze des α-Benzoylpyridinoxims an[2]):

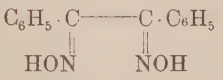
[1]) P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. **61,** 103 (Jhg. 1928).

[2]) B. Emmert u. K. Diehl, B. **62,** 1738 (1929).

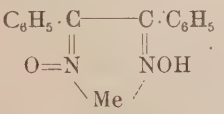


V. Neue Konstitutionsformeln der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketondioxime.

Die Meisenheimersche Auffassung der Konfiguration der Benzildioxime macht es unmöglich, die inneren Komplexsalze des α-Dioxims von der Konfigurationsformel-

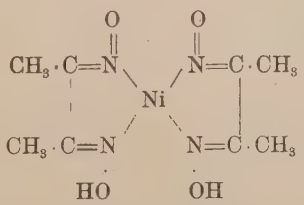


im Sinne von Tschugaeff zu formulieren. Wir müssen unbedingt in dieser Verbindung das Metallatom sowohl per Haupt- wie per Nebenvalenz an Stickstoff binden, gemäß der Formel:



Nur so bekommen wir ein Gebilde, das den allgemeinen Gesetzen der Ringverbindungen entspricht.

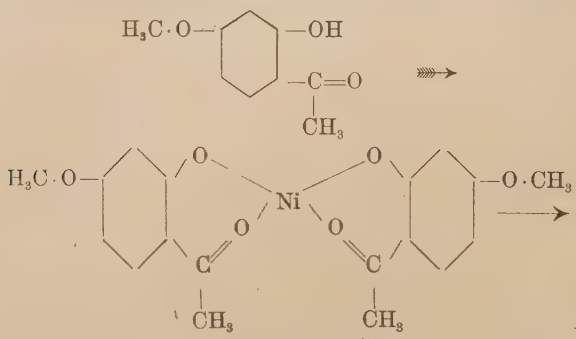
Dem analytisch so wichtigen roten Nickelsalz des Dimethylglyoxims werden wir dann aus Analogiegründen die entsprechende Formel:



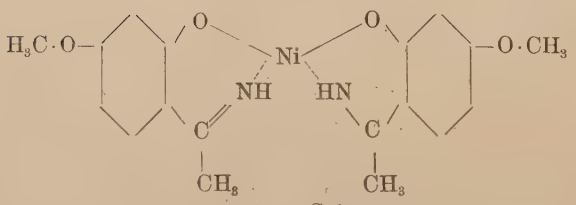
zuerteilen, obgleich wir in diesem Falle hierzu nicht aus sterischen Gründen gezwungen sind, denn das Dimethylglyoxim kommt nicht in stereoisomeren Formen vor.

Diese Konstitutionsformel des Dimethylglyoximnickels würde nun erheblich an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, eine analoge Verbindung herzustellen, die statt der NOH-Gruppen NH-Reste enthält, in ihren Eigenschaften aber ganz der NOH-Verbindung entspricht. Dazu müßte man ein Oximimin der Formel:

zur Verfügung haben. Eine solche Verbindung existiert aber bisher nicht, sie wird auch sehr schwer darstellbar sein. Daß trotzdem das Ziel erreicht werden konnte, verdanken wir der Beobachtung von Pfeiffer und Bauer[1]), daß o-Oxyketone in konzentriert ammoniakalischer Lösung mit Nickelsalzen in innerkomplexe Nickelverbindungen der o-Oxyketon-imine übergehen, eine Reaktion, die ich etwas ausgebaut und dann auf Isonitrosomethyläthylketon übertragen habe. Als Zwischenstufen treten bei der genannten Reaktion die inneren Komplexsalze der o-Oxyketone selbst auf. So konnten Pfeiffer und Bauer beim Päonol folgende Reaktionsfolge verwirklichen:



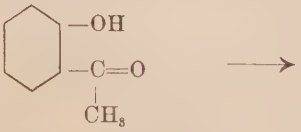
gelbgrünes Salz

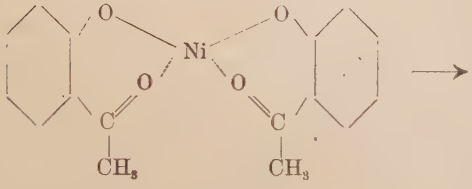


rotes Salz.

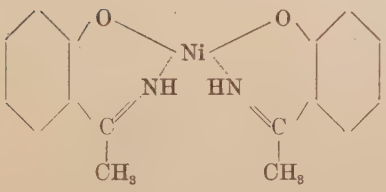
[1]) Siehe O. Bauer, Dissertation Bonn 1929.

Ich selbst habe auf analoge Weise das innerkomplexe Nickelsalz des o-Oxyacetophenons, des Grundkörpers des Päonols, dargestellt und dieses in das entsprechende Imin übergeführt:





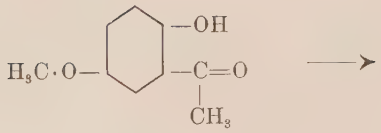
gelbgrünes Salz.

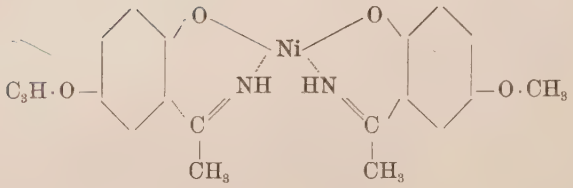


rotes Salz.

Das innerkomplexe Nickelsalz des o-Oxyacetophenons erhielt ich durch Arbeiten in ganz schwach ammoniakalischer Lösung. Die Verbindung ist grünstichig gelb gefärbt und kristallisiert aus Pyridin in Form prismatischer Kristalle und enthält dann zwei Moleküle Pyridin. Mit konzentriert wässrigem Ammoniak geht sie allmählich in braunrote Kriställchen über, die aus o-Oxyacetophenon-imin-nickel bestehen. Beim Überleiten von Ammoniak erhält man keine Gewichtsveränderung. Aus heißem Pyridin erhält man dunkelrote, kompakte Kristalle des pyridinfreien Salzes. Das Rohprodukt, aus Anilin umkristallisiertt, ergab braunrote Prismen, die nach den Analysenresultaten ein Mol Anilin enthielten und dieses beim Erhitzen auf 100° quantitativ wieder abgaben.

Auch vom Chinacetophenon-monomethyläther, der isomer mit Päonol ist, leitet sich ein innerkomplexes Iminnickelsalz ab:



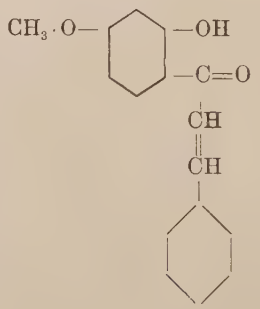


rotes Salz

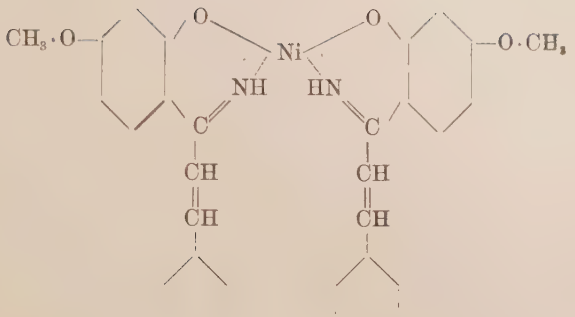
Es kristallisiert aus Pyridin in rot gefärbten, prismatischen Kristallen, die Spuren (1,02 %) von Pyridin enthalten. Beim Überleiten von Ammoniak keine Gewichtsveränderung.

Durch Umkristallisieren aus Anilin erhält man grobe, dunkelrote Kristalle, die etwas mehr als ein Mol Anilin enthalten, dieses aber beim Erhitzen auf 100° quantitativ wieder abgeben.

Daß ungesättigte o-Oxyketone ganz entsprechend mit Ammoniak und Nickelsalzen reagieren, zeigt das Benzalpäonol:



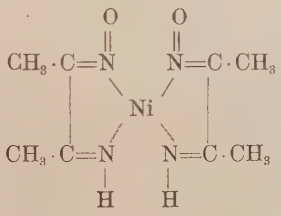
Es ließ sich leicht in das orangerot gefärbte innerkomplexe Nickelsalz:



orangerotes Salz.

überführen. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man es in Form von feinen, orangerot gefärbten Nadeln, die pyridinfrei sind.

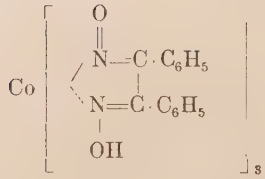
Als ich nun in analoger Weise auf eine 25 %ige wässrig-ammoniakalische Lösung von Nickelacetat bei Wasserbadtemperatur Isonitrosomethyläthylketon einwirken ließ, entstand das schon längst gesuchte Oxim-imin-nickelsalz der Formel:



Das Salz ist rot gefärbt und gleicht in Farbe und Eigenschaften völlig dem Dimethylglyoximnickel von Tschugaeff. So ist es, wie letzteres, stabil gegen Ammoniak, aber leicht zersetzlich durch Säuren.

Durch die Existenz dieser Verbindung ist die neue Konstitutionsformel des Dimethylglyoximnickels wohl völlig sichergestellt.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketon-dioxime wurde noch die Kobaltiverbindung des α-Benzildioxims hergestellt, der wir folgende Formel geben müssen:



Sie bildet schwarze Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer oder ein braunes Pulver.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Innere Komplexsalze des α-Benzilmonoxims.

a) Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. α-Benzilmonoxim.

Benzoin, Benzil.[1])

Man mischt 70 g Benzaldehyd mit 175 ccm Alkohol, fügt eine Lösung von 14 g Cyankalium in 35 ccm Wasser hinzu und kocht 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Ausbeute 60 g Benzoin.

60 g Benzoin werden mit 120 g Salpetersäure (konz.) versetzt und dann 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit kaltem Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und das rohe Benzil aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 50 g.

α-Benzilmonoxim[2])

Man rührt 10 g feingepulvertes Benzil mit 96 %igem Alkohol zu einem dünnen Brei an und fügt eine konz. wässrige Lösung von 3,3 g Hydroxylamin-hydrochlorid, hinzu. Das Gemisch wird mit einer Eis-Kochsalzmischung unter Turbinieren gekühlt. Nun läßt man langsam eine konz. wässrige Lösung von 5,8 g Natron hinzufließen und setzt das Rühren fort, bis eine Probe des gelbgefärbten Breies auf Zusatz von Wasser nahezu in Lösung geht. Man versetzt mit verd. Schwefelsäure, unter fortgesetztem Rühren und äußerer Kühlung, und fällt so das Gemisch der isomeren Oxime aus. Ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus 30 %igem Alkohol genügt, um reines α-Benzilmonoxim zu erhalten. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 136°.

---

[1]) Gattermann, S. 198.

[2]) B. **26,** 792 (1893).

2. cis Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromid.

Die Darstellung dieser Verbindung wird nach dem folgenden Schema:

Kobaltonitrat → Praseochlorid → Praseonitrat → Karbonatonitrat → Karbonatobromid → cis-Hydroxosalz durchgeführt.

α) Praseochlorid[1]), $\left[\begin{matrix} & Cl_2 \\ Co & \\ & en_2 \end{matrix}\right] Cl.$

Man gibt 600 g 10 %iges Äthylendiamin, 500 g Wasser und 160 g Kobalt(-II)chlorid-hydrat zusammen, leitet durch das Gemisch 6 Stunden lang einen kräftigen Luftstrom, gibt zur oxydierten Lösung 350 ccm konz. Salzsäure und dampft auf die Hälfte ein. Die nach dem Erkalten und Stehenlassen reichlich abgeschiedenen Kristalle des sauren Chlorids werden mit kalter, halbverdünnter Salzsäure gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein grün geworden ist. Dann wird der angelagerte Chlorwasserstoff durch Waschen mit absolutem Alkohol abgespalten, der Rückstand neben Kalilauge und Schwefelsäure getrocknet und dann 24 Stunden lang auf 100° erhitzt.
Ausbeute: 88 g.

β) Praseonitrat[2]), $\left[\begin{matrix} & en_2 \\ Co & \\ & Cl_2 \end{matrix}\right] NO_3$

Man löst 2 g des Chlorids in 25 ccm Wasser und fügt 200 ccm verdünnte Salpetersäure (1 Volumen Säure + 2 Volumen Wasser) hinzu; das Dichloronitrat scheidet sich dann vollständig als smaragdgrüner Niederschlag aus. Das Salz wird mit derselben Salpetersäure, die als Fällungsmittel gedient hat, und schließlich mit 96 %igem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Es empfiehlt sich, die Operationen mit kleinen Mengen mehrmals vorzunehmen, da dadurch die Ausbeuten wesentlich verbessert werden.
Ausbeute aus 88 g Praseochlorid → 63 g Praseonitrat.

---

[1]) B. **34,** 1733 (1901).
[2]) J. pr. Ch. **39,** 23 (1889).

γ) Karbonatonitrat[1]), $[en_2 Co CO_3] NO_3$.

Man gibt zu einer kalten Lösung von 42 g Kaliumkarbonat in 68 ccm Wasser 63 g Praseonitrat und erwärmt das Ganze eine Stunde auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich rosenrot. Man saugt vom Ungelösten ab und stellt das Filtrat 24 Stunden in den Eisschrank. Die ausgeschiedenen Kristalle sind blaustichig rosafarbene, asbestartige Nadeln, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden. Die Mutterlauge wird mit obigem Rückstand nochmals eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Man stellt das Filtrat wiederum in den Eisschrank und erhält nochmals eine reichliche Kristallisation der asbestartigen Nadeln.

Ausbeute: 35 g.

δ) Karbonatobromid[2]), $[en_2CoCO_3] Br$.

Man löst 21 g Karbonatonitrat auf dem Wasserbad in 70 ccm Wasser, fügt festes, feingepulvertes Kaliumbromid hinzu und erwärmt die Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach 24stündigem Stehen der Lösung im Eisschrank sind die Kristalle des Bromids ausgefallen. Sie werden mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Ausbeute: 16 g

ε) cis-Hydroxosalz[3]), $[en_2Co\ (OH_2)\ (OH)] Br_2 \cdot H_2O$

Man schlämmt 5 g Karbonatobromid unter Eiskühlung in 10 ccm Wasser auf und läßt unter gleichzeitigem Kühlen und Rühren aus einer Bürette etwa 2,5 ccm konz. Salpetersäure hinzufließen, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfindet und alles Karbonatobromid gelöst ist. Dann gibt man zur filtrierten Lösung unter Kühlung etwa 9 ccm Kalilauge, bis die Flüssigkeit, verdünnt auf rotes Lakmuspapier gebracht, gerade noch Bläuung verursacht. Die Lösung darf nicht stark alkalisch sein, aber auch nicht mehr sauer reagieren. Versetzt man nun mit etwa 12 g Natriumbromid (fein gepulvert), so fällt das Hydroxoaquobromid aus. Nachdem man das Ganze einige

[1]) B. **60,** S. 308 (1927).
[2]) B. **60,** S. 308 (1927).
[3]) Helv. Chim. Akt. **1,** 79 (1918).

Zeit im Eisschrank stehen gelassen hat, filtriert man das ausgeschiedene Bromid ab und behandelt die Mutterlauge nochmals mit Natriumbromid.

Da die Analysenergebnisse des Bromids nicht gut auf den theoretischen Wert stimmten, so wurde es durch nochmaliges Umfällen mit Kaliumbromid gereinigt. Gesamtausbeute: 30 g cis-Hydroxobromid aus 600 g 10 %igem Äthylendiamin.

Analyse:

0,1553 g Substanz gaben 0,1519 g AgBr.

Berechnet für: $[en_2Co(OH_2)(OH)]\,Br_2 \cdot H_2O$		Gefunden:
Br	40,81	41,62 %

3. Natriumhexanitrokobaltiat[1]), $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Man versetzt eine auf 60° abgekühlte Lösung von 50 g Kobaltonitrat in 150 ccm Wasser mit 150 g Natriumnitrit, gibt bei etwa 40° portionsweise unter Umschütteln 50 ccm einer 50 %igen Essigsäure hinzu (nicht zu schnell, da sonst NO_2-Entwicklung eintritt) und oxydiert durch halbstündiges Durchsaugen von Luft. Nach einiger Zeit wird der aus Natriumhexanitrokobaltiat und etwas Kaliumhexanitrokobaltiat bestehende Niederschlag abgesaugt, mit 50 ccm Wasser von 70 bis 80° angerührt und die Lösung nach etwa 10 Minuten filtriert. Das klare Filtrat wird mit 350 g 96 %igem Alkohol gefällt und der nach 2 Stunden abgesaugte Niederschlag zweimal mit 25 ccm Alkohol gewaschen. Ausbeute 55 g. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation in drei Portionen gereinigt, deren jede mit dem anderthalbfachen Gewicht Wasser kalt angerührt wird. Die geringen, nicht gelösten Anteile werden abgesaugt und die klaren Filtrate mit je 100 ccm Alkohol und etwa 0,5 g Eisessig versetzt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und bei einer Temperatur von etwa 80° getrocknet. Ausbeute: 35 g.

---

[1]) Bilz, S. 144.

4. Kaliumhexarhodanatochromiat[1]),
$K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 3H_2O$ od. $4H_2O$.

Man mischt die Lösungen von 6 Teilen Rhodankalium (42 g), gelöst in 300 ccm Wasser, und 5 Teilen Chromalaun (35 g), gelöst in 100 ccm Wasser, und erwärmt auf heftig kochendem Wasserbad 2 Stunden lang nahe zum Sieden. Dann fällt man die Sulfate mit Alkohol aus (bis keine Fällung mehr entsteht), dampft das Filtrat fast zur Trockene ein und preßt die weinroten Kristalle auf Ton ab. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Alkohol, filtriert, dampft fast zur Trockene ein und preßt auf Ton ab.
Ausbeute: 55 g.

b) Darstellung der inneren Komplexsalze.

1. Bromid, $[en_2\ Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\ Br_2 \cdot 3H_2O$.

Man fügt zu der violettroten Lösung von 0,6 g Hydroxoaquobromid in 2 ccm Wasser eine Lösung von 0,5 g α-Benzilmonoxim (Schmp. 136°) in 2 ccm Alkohol und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad, wobei die Farbe der Lösung schnell nach Rotbraun umschlägt. Nach 3 bis 4 Minuten läßt man erkalten; es scheidet sich dann ein rotes Oel ab, welches nach und nach erstarrt. Die erstarrte Masse verreibt man in einem Mörser mit wenig Wasser und trocknet dann das orangegelbe Pulver auf Ton. Ausbeute an rohem Bromid: knapp 1 g. Zur Reinigung löst man 0,5 g rohes Bromid unter Erwärmen in nicht zu viel Wasser und gibt das Filtrat zu einer konz. wässrigen Lösung von 10 g Bromkalium. Es scheidet sich dann in einer Ausbeute von etwa 0,3 g das Bromid in schönen orangeroten, prismatischen Kristallen ab, die, wenn nötig, noch einmal auf die gleiche Art gereinigt werden. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium oder an der Luft.

Das Bromid löst sich in Wasser klar mit orangestichiggelber Farbe und neutraler Reaktion. Mit Kaliumbichromat

---

[1]) Ann. **141,** 185 (1867).

fällt aus der konz. wässrigen Lösung ein gelber, pulvriger Niederschlag aus, der unter der Mutterlauge allmählich kristallinisch wird. Wässrige Platinchlorwasserstoffsäure gibt einen reichlichen, gelben Niederschlag; er besteht aus mikroskopisch kleinen Kriställchen. Mit einer konz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat entsteht ein violetter Niederschlag von mikroskopisch kleinen, violetten Nädelchen. Eine konz. wässrige Lösung von Ferricyankalium gibt einen gelben, voluminösen Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen unter der Mutterlauge kristallinisch wird und dann orangefarbene Täfelchen bildet; überschüssiges Ferricyankalium löst den Niederschlag wieder auf. Mit Natriumchromat, Ferrocyankalium und Dinatriumphosphat gibt die konz. wässrige Bromidlösueg keine Fällungen.

Analyse:

Analysiert wurden lufttrockene Substanzproben, da das durch Erhitzen entwässerte Salz an der Luft schnell wieder Wasser anzieht.

Probe I. Diese Probe enthielt 3 Moleküle Wasser.

7,777 mg gaben 1,961 mg $CoSO_4$. 10,623 mg gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,954 mg H_2O.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2 \cdot 3H_2O$.		Gefunden:
Co	9,56	9,59 %
H_2O	8,75	8,98 %.

Probe II. Diese Probe enthielt nur $2^2/_3$ Moleküle Wasser, hatte also an der Luft etwas Wasser verloren.

8,826 mg gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,686 mg H_2O
7,115 mg gaben 1,826 mg $CoSO_4$.
5,263 mg gaben 3,156 mg AgBr.
6,658 mg gaben 0,637 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2 \cdot 2^2/_3H_2O$.		Gefunden:
Co	9,64	9,76 %
Br	26,12	25,52 %

N	11,46	11,30 %
H_2O	7,85	7,78 %

Beim Liegen an der Luft nahm die entwässerte Probe II in wenigen Stunden wieder das ursprüngliche Gewicht an.

2. Jodid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]J_2 \cdot nH_2O$.

Man löst 0,9 g rohes Bromid auf dem Wasserbad in wenig Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat eine konz. wässrige Lösung von überschüssigem Jodkalium. Es fällt sofort ein orangegelber Niederschlag aus, der über Chlorcalcium auf Ton getrocknet wird. Ausbeute: 0,7 g. Aus warmem Wasser läßt sich das Jodid leicht umkristallisieren.

Orangegelbe, kompakte Kristalle, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Die Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Mit einen konz. wässrigen Lösung von Kaliumbichromat, gibt sie eine gelbe, anscheinend amorphe Fällung, die sich allmählich in kleine, orangefarbene Nädelchen umwandelt. Mit 70 %iger, wässriger Überchlorsäure entsteht ein Niederschlag von gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln. Eine gesättigte Kaliumchromatlösung gibt keine Fällung.

Analyse:

Lufttrockene Substanz (sie enthielt $1^1/_4$ H_2O).
0,1059 g verloren beim Erwärmen 0,0033 g H_2O.
0,1068 g gaben 0,0733 g AgJ.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]J_2 \cdot 1^1/_4$ H_2O.		Gefunden:
J	37,38	37,10 %
H_2O	3,31	3,12 %

Wasserfreies Salz (bei 100° getrocknet).

0,1016 g gaben 0,714 g AgJ.
2,960 mg gaben 0,248 ccm N bei 20° und 765 mm.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\,J_2$.		Gefunden:
J	38,66	37,99 %
N	10,66	10,81 %

3. Rhodanid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\cdot(SCN)_2$.

Man versetzt eine filtrierte, wässrige Lösung von 0,4 g rohem Bromid mit einer wäßrigen Losung von überschüssigem Rhodankalium. Es entsteht ein voluminöser, gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Rhodankalium umkristallisiert wird. Ausbeute 0,2 g.

Das reine Rhodanid bildet orangefarbene, glänzende Blättchen, die sich in Wasser, namentlich beim Erwärmen, mit orangegelber Farbe lösen. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Kaliumbichromat und Überchlorsäure charakteristische Niederschläge (vgl. beim Jodid, S. 29).

Analyse:

Das neben Chlorcalcium getrocknete Salz verliert beim Erwärmen auf 120° nur 0,73 % H_2O, ist also fast wasserfrei.

0,0808 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,0512 g AgSCN.
3,234 mg bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,510 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\cdot(SCN)_2$.		Gefunden:
SCN	22,35	22,15 %
N	18,88	18,37 %

4. Perchlorat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\cdot(ClO_4)_2\cdot H_2O$.

Des Perchlorat fällt aus einer filtrierten, wässrigen Lösung des rohen Bromids durch tropfenweisen Zusatz von 70 %iger, wässriger Überchlorsäure, als gelber, pulvriger Niederschlag aus. Erwärmt man ihn vorsichtig unter der Mutterlauge auf dem Wasserbad, so geht er wieder in Lösung. Bei langsamem Erkalten scheidet sich dann das Salz in gelben, mikroskopisch kleinen, prismatischen Kristallen aus. Ausbeute: aus 0,9 g

Bromid, 0,5 g Perchlorat. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium.

Das Perchlorat ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser. Die gesättigte, wässrige Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Sie gibt mit Kaliumbichromat, nicht aber mit Kaliumchromat einen orangefarbenen, kristallinischen Niederschlag.

Analyse:

Wasserhaltiges Salz.

0,1440 g gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0052 g H_2O.
0,1479 g gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0044 g H_2O.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$.		Gefunden:
H_2O	3,0	3,6% 3,0%

Der Wassergehalt des Salzes schwankt also bei verschiedenen Proben etwas.

Wasserfreies Salz.

0,1051 g gaben 0,0277 g $CoSO_4$.
0,1560 g gaben 15,4 ccm N bei 22° und 750 mm.
0,1325 g gaben 0,0621 g AgCl (nach Carius im Bombenrohr).

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)](ClO_4)_2$		Gefunden:
Co	9,80	10,02%
N	11,63	11,27%
Cl	11,79	11,59%

5. Bichromat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Cr_2O_7$.

Man fällt eine filtrierte, wässrige Lösung des Bromids mit einer konz. wässrigen Lösung von Kaliumbichromat, filtriert die gelbe Fällung ab, löst sie auf dem Wasserbad wieder in Wasser und überläßt die Lösung, nach Zusatz von wenig Kaliumbichromat, der Kristallisation. Es scheiden sich allallmählich nadelförmige, orangefarbene Kristalle ab. Ausbeute: an rohem Bichromat 0,28 g aus 0,5 g Bromid.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Die konzentrierte, orangestichig-gelbgefärbte Lösung reagiert neutral und gibt mit wässriger Überchlorsäure eine gelbe Fällung, die unter dem Mikroskop büschelförmig angeordnete Nädelchen erkennen läßt.
Das neben Chlorcalcium getrocknete Produkt enthielt nur 0,7% Wasser.

Analyse:

Wasserfreies Salz.

5,268 mg bei 100° getrocknet gaben 0,406 ccm N bei 19° u. 764 mm.
0,1611 g bei 100° getrocknet gaben 0,0596 g $Cr_2O_3 + Co_3O_4$.

Berechnet für: $[en_2\,Co(C_{14}H_{10}O_2N)]\cdot Cr_2O_7$.		Gefunden:
N	11,30	11,18%
$Cr_2O_3+Co_2O_4$	37,55	37,00%

6. Hexanitrokobaltiat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]_3[Co(NO_2)_6]_2\cdot 8H_2O$

bildet sich als orangegelber Niederschlag, der allmählich kristallinisch wird, wenn eine nicht zu konzentrierte kalte, wässrige Lösung des Bromids in Wasser mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumhexanitrokobaltiat versetzt wird. Läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht aus Wasser umkristallisieren und wird daher zur Reinigung gründlich mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Ausbeute: aus 0,9 g Bromid etwa 0,5 g komplexes Salz. Trocknen auf Ton an der Luft.

Analyse:

Analysiert wurde das lufttrockene Salz.

0,0729 g zeigten bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0510 g H_2O.
0,1362 g gaben 0,0200 g Co (Abrauchen mit konz. H_2SO_4 zu $CoSO_4$, dann Elektrolysieren der Kobaltsalzlösung).
0,1052 g gaben 16,8 ccm N bei 26° und 760 mm.

Berechnet für: $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]_3\cdot[Co(NO_2)_6]_2\cdot 8H_2O$		Gefunden:
Co	14,58	14,68%
N	18,68	18,23%
H_2O	7,12	6,99%

7. Kobaltiverbindung des α-Benzilmonoxims. $[Co(C_{14}H_{10}O_2N)_3]$.

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Natriumhexanitrokobaltiat in 20 ccm 50% igem Alkohol eine Lösung von 1 g α-Benzilmonoxim in 10 ccm 96% igem Alkohol und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang zum Sieden. Dann verdünnt man mit 45 ccm Wasser, kocht kurz auf, läßt über Nacht stehen und saugt ab. Kristallinischer Niederschlag (Ausbeute: 0,77 g), der mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet wird.

Dunkelrotes Kristallpulver.

Analyse:

0,1918 g gaben 0,0154 g Co.
0,1122 g gaben 5,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

Berechnet für: $[Co(C_{14}H_{10}O_2N)_3]$.		Gefunden:
Co	8,07	8,03%
N	5,74	5,64%

8. Negativer Versuch mit $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$.

3 Mole α-Benzilmonoxim (0,2 g), in 2 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einem Mol $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ (0,17 g), in 4 ccm Alkohol gelöst, versetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch einen Tag lang zum Sieden erhitzt. Es fiel kein Niederschlag aus, auch nicht bei längerem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdünnen mit Wasser entstand eine weiße Fällung, die sich aus 30% igem Alkohol umkristallisieren ließ und wohl im wesentlichen aus α-Benzilmonoxim bestand. Es gelang aber nicht, trotz mehrmaligen Umkristallisierens, einen höheren Schmelzpunkt als 122° zu erhalten (Schmp. des α-Benzilmonoxims: 137°). Der Versuch wurde dadurch variiert, daß das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft wurde. Aber auch so war das Resultat negativ.

II. Innere Komplexsalze der o-Oxyketimine, eines Oximimins und eines Dioxims.

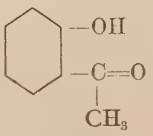
a) Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. o-Oxyacetophenon.

Phenylacetat.[1])

1 Mol Phenol (47 g) und 2 Mole Essigsäureanhydrid (102 g) werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird vorsichtig mit Eiswasser verdünnt und das Gemisch ausgeäthert. Der Äther wird gründlich, bis zur neutralen Reaktion mit 2 n-Natronlauge, dann noch einmal mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Man destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation. Man erhält so reines Phenylacetat, das zwischen 190 bis 194° siedet.
Ausbeute: 40 g.

o-Oxyacetophenon[2])



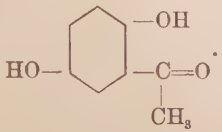
40 g Phenylacetat werden allmählich mit 80 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigen Minuten tritt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch 7 bis 8 Stunden lang im Oelbad auf 120° erhitzt und dann (nach dem Erkalten) bis zur völligen Zerstörung des Aluminiumchlorids mit Eisstückchen versetzt; das entstandene o-Oxyacetophenon wird mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wird das Oel, soweit möglich, abgetrennt und die übrige Flüssigkeit ausgeäthert. Der Äther wird getrocknet und abdestilliert und nun die gesamte Ausbeute der fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält eine gelbliche, bei 213 bis 217° siedende Flüssigkeit.
Ausbeute: 10 g.

---

[1]) Z. angew. Ch. **9,** 224 (1896).
[2]) Fries und Zahn, B. **43,** 215 (1910).

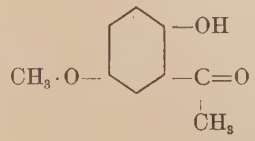
2. Chinacetophenonmonomethyläther.

Chinacetophenon[1])



Man erhitzt einen Gewichtsteil (20 g) Hydrochinon mit 1,5 Gewichtsteilen (30 g) reinem Eisessig und 1,5 Gewichtsteilen (30 g) wasserfreiem Zinkchlorid 3 Stunden lang auf etwa 140 bis 145°, läßt die rotgefärbte Schmelze erkalten und versetzt mit wenig Wasser. Durch Umkristallisieren des braungefärbten Niederschlags aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, erhält man grünstichig gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 202°.
Ausbeute: 1,8 g.
Durch Einengen der Mutterlaugen kann man noch etwas Chinacetophenon und unverbrauchtes Hydrochinon gewinnen.

Chinacetophenonmonomethyläther[2])



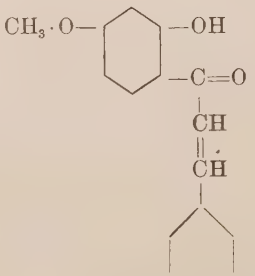
Zu einer siedenden Lösung von einem Mol Chinacetophenon (5 g) in Alkohol setzt man anderthalb Mole (6,5 g) Dimethylsulfat und anderthalb Mole warme, 50 %ige, wässrige Natronlauge (1,98 g). Die Natronlauge muß langsam zugegeben werden, da sofort eine heftige Reaktion eintritt, die jedoch bald abklingt. Man läßt einige Zeit stehen und treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum mit Wasserdampf behandelt. Es geht hierbei der Mono- und der Dimethyläther des Chinacetophenons über. Das Destillat wird mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

---

[1]) J. pr. Ch. [2] **23,** 546 (1881).
[2]) Kostanecki, B. **37,** 774 (1904).

Der Monometyläther scheidet sich zunächst als milchige Trübung ab, die nach 1- bis 2-stündigem Stehen kristallinisch erstarrt. Das Rohprodukt wird in 96 %igem Alkohol gelöst und die kalte Lösung solange mit Wasser versetzt, bis gerade eine Trübung entsteht. Durch Reiben mit einem Glasstab fällt dann der Monomethyläther sofort kristallinisch aus. Grünstichig gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 52°.
Ausbeute: 0,9 g.

3. Benzalpäonol.[1]



10 g Resacetophenonmonomethyläther (=Päonol) und 5,9 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 100 g Alkohol gelöst und die warme Lösung mit 20 g 50 %iger Natronlauge versetzt. Sie erstarrt an einem warmen Ort allmählich zu einem gelben Brei, der aus dem Natriumsalz des Benzalpäonols besteht. Schon durch Wasser wird das Natriumsalz teilweise in den freien Benzal-resacetophenonmonomethyläther übergeführt. Zum vollständigen Umsatz übergießt man den abfiltrierten Niederschlag mehrfach mit verdünnter Salzsäure und wäscht mit Wasser nach. Aus Alkohol umkristallisiert: orangegelbe Nadeln, die bei 104° schmelzen.
Ausbeute: 1,6 g.

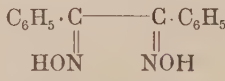
4. Diacetylmonoxim.[2]

141,7 ccm Methyläthylketon (frisch destilliert) werden mit 5 ccm rauchender Salzsäure vermischt; dann werden unter ständigem Rühren durch eine Turbine im Verlauf von einer

[1]) B. **31,** 698 (1898).
[2]) B. **35,** 3292 (1902).

Stunde 165 ccm Amylnitrit (frisch destilliert) tropfenweise hinzugefügt. Es tritt spontane Erwärmung ein, und man muß durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser dafür sorgen, daß die Temperatur stets auf etwa 50° bleibt. Das Reaktionsgemisch wird mit etwa 135 g zerstoßenem Eis und 134 g 33 %iger Natronlauge versetzt und eine halbe Stunde lang im Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Sodann trennt man die dunkelgefärbte Lauge ab und schüttelt sie, zur Entfernung des Amylalkohols, zwei- bis dreimal mit Äther aus. Hierauf wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei durch Einwerfen von viel Eis dafür gesorgt wird, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Anderenfalls scheidet sich das Isonitrosoketon ölig ab, wodurch die weitere Aufarbeitung erschwert wird. Der graugelbe, aus dem Diacetylmonoxim und Natriumsulfat bestehende Kristallbrei wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad geschmolzen. Nach dem Erkalten läßt sich das Isonitrosoketon als hellgrauer, kristallinischer Kuchen von der mit Glaubersalzkristallen durchsetzten Mutterlauge abheben. Aus Wasser umkristallisiert: Blättchen vom Schmelzpunkt 74°.

Äthert man das Filtrat des zuerst abgeschiedenen Isonitrosoketons aus und verdampft den Äther, so gewinnt man eine zweite Kristallisation an Monoxim. Diese muß zur Reinigung einmal aus heißem Wasser umkristallisiert werden.
Gesamtausbeute: 32 g.

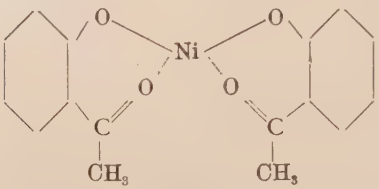
5. α-Benzildioxim.[1]) 

Eine Lösung von 10 g Benzil in 50 ccm Alkohol wird mit 7 g gepulvertem, salzsaurem Hydroxylamin versetzt und das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach je zwei Stunden werden die bis dahin gebildeten Kristalle des Dioxims abfiltriert und neue, kleine Mengen salzsaures Hydroxylamin zugegeben. Die abgeschiedenen Dioximmengen werden gesammelt und durch Waschen mit heißem Methylalkohol, dann mit Äthylalkohol gereinigt. Schmp. 235 bis 236°. Ausbeute: 5,7 g.

[1]) B. **22,** 708 (1889).

b) Darstellung der inneren Komplexsalze.

1. o-Oxyacetophenon-nickel.



Man fügt zu 0,5 g o-Oxyacetophenon 4 ccm Wasser und 2 ccm einer Aufschlämmung von 1,76 g Nickelacetat in 1 ccm 25 %igem Ammoniak und 16 ccm Wasser und schüttelt das Gemisch 3 Stunden lang auf der Schüttelmaschine. Dann filtriert man das gelbgrüne Reaktionsgemisch ab und kocht den Rückstand eine Stunde lang mit Äther aus, um überschüssiges o-Oxyacetophenon zu entfernen. Ausbeute an Rohprodukt: (getrocknet auf Ton) 0,13 g.
Analysiert wurde die exsikkatortrockene Substanz.

Analyse:

0,0528 g gaben 0,3 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für: $[(C_8H_7O_2)_2Ni]$.		Gefunden:
N	0,0	0,64 %.

Das Rohprodukt läßt sich aus wenig heißem Pyridin umkristallisieren. Man erhält grünlich-gelbe prismatische Kristalle, die im Vakuumexsikkator neben Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Beim Erhitzen auf 100° ist keine Gewichtskonstanz zu erzielen.

Analyse:

Exsikkatortrockene Substanzprobe.

0,0971 g gaben 4,8 ccm N bei 20° und 766 mm.
0,0668 g gaben 0,0102 g NiO.

Berechnet für: $[Ni\ (C_8H_7O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N]$.		Gefunden:
N	5,75	5,81 %
Ni	12,06	12,00 %.

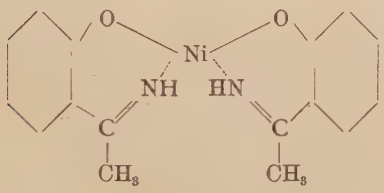
Das grünlich-gelbe innere Komplexsalz löst sich beim Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe auf. Die Lösung nimmt allmählich einen roten Ton an, dann kristallisieren im Laufe einiger Stunden kleine, braunrote Kriställchen aus, die, auf Ton und dann bei 100° getrocknet, nach der Analyse aus o-Oxyacetophenon-imin-nickel bestehen.

Analyse:

3,591 mg gaben 0,271 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für: $[(C_8H_8ON)_2Ni]$.	Gefunden:
N 8,58	8,87 %.

2. o-Oxyacetophenon-imin-nickel.



Eine Lösung von 1,03 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 Mol) in 10 ccm 25 %igem wässrigem Ammoniak wird mit 1 g o-Oxyacetophenon (2 Mole) eine halbe Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr in einem kleinen Erlenmeyer gekocht. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, kocht ihn eine halbe Stunde lang mit Äther aus und trocknet ihn auf Ton. Man erhält so einen orangeroten, voluminösen Niederschlag:
Ausbeute: 0,9 g Rohprodukt.

Das Rohprodukt ist in heißem Benzol mit gelber Farbe wenig löslich. In warmem Chloroform ist es leicht löslich. Nach längerem Stehen erhält man hellgelbe Prismen.

Aus heißem Pyridin umkristallisiert: dunkelrote, kompakte Kristalle, die im Vakuumexsikkator neben Chlorcalcium getrocknet werden.

Analyse:

0,3544 g Substanz zeigten bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0007 g.

Das Salz ist also pyridinfrei.

0,0982 g Substanz gaben 0,0226 g NiO.
0,1280 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 20° und 764 mm.

Berechnet für: $[(C_8H_8ON)_2Ni]$.		Gefunden:
Ni	17,97	18,08 %
N	8,58	8,60 %.

Leitet man $5^1/_2$ Stunden lang über das aus Pyridin umkristallisierte Salz trockenes Ammoniak, so erfolgt keine Gewichtszunahme.

Aus heißem Anilin kristallisiert das Salz in sehr guter Ausbeute in dunkelroten Prismen, die im Exsikkator neben Chlorcalcium unter Druck (zwischen zwei Tonplatten) sorgfältig getrocknet werden. Die Kristalle enthalten etwa 1 Molekül Anilin.

Analyse:

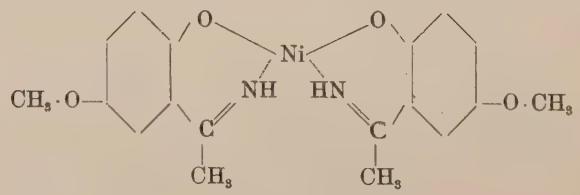
0,2395 g gaben bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0471 g.
0,0833 g gaben bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0188 g.

Berechnet für: $[(C_8H_8ON)_2Ni \cdot C_6H_5 \cdot NH_2]$.		Gefunden:
22,16	19,67 %	Anilin
	22,57 %	

0,1370 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 10,2 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für: $[C_8H_8ON)_2Ni]$		Gefunden:
N	8,56	8,63 %.

3. Chinacetophenonmonomethyläther-imin-nickel.



Man vereinigt die Lösungen von 0,55 g (2 Mol) Chinacetophenonmonomethyläther in wenig Alkohol und 0,94 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (1 Mol) in 10 ccm 25 %igem wässrigen Ammoniak miteinander und kocht das Gemisch eine halbe Stunde lang im kleinen Erlenmeyer mit Steigrohr. Der voluminöse, orangerote Niederschlag wird abgesaugt, eine halbe Stunde lang mit Äther ausgekocht und neben Chlorcalcium auf Ton getrocket. Ausbeute an orangerotem Rohprodukt: 0,54 g.

Das Rohprodukt wird ans wenig heißem Pyridin umkristallisiert. Man erhält so das Salz in Form von roten Prismen. Ausbeute: 0,22 g.

Analyse:

0,2252 g gaben beim Erhitzen auf 100° 0,0023 g Gewichtsabnahme. Das Salz ist fast pyridinfrei.

Berechnet für: $[(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot C_5H_5N]$.	Gefunden:
19,96	1,02 % Pyridin.

0,0977 g erhitzte Substanz gaben 0,0190 g NiO.
0,1266 g erhitzte Substanz gaben 8,1 ccm N bei 21° und 747 mm

Berechnet für: $[(C_9H_{10}O_2N)_2Ni]$.		Gefunden:
Ni	15,18	15,28 %
N	7,24	7,30 %.

Leitet man 5 Stunden lang trockenes Ammoniak über das aus Pyridin umkristallisierte Salz, so erfolgt keine Gewichtsveränderung.

Aus Anilin kristallisiert das rohe Salz in groben, dunkelroten Kristallen, die ein Molekül Anilin enthalten.

Analyse:

0,1032 g bei 100° getrocknete Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0,0228 g.

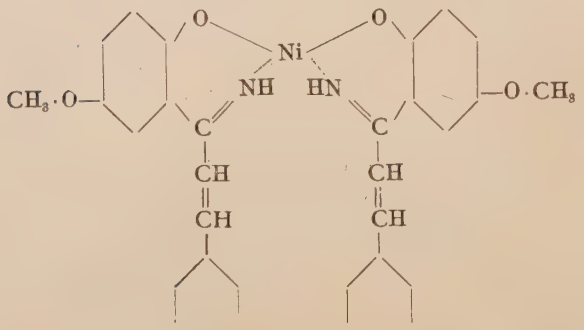
Berechnet für: $[(C_9H_{10}O_2N)_2Ni \cdot C_6H_5 \cdot NH_2]$	Gefunden:
19,37	22,09 % Anilin.

0,0824 g des getrockneten Salzes gaben 5,05 ccm N bei 19° u. 759 mm.

Berechnet für: $[C_9H_{10}O_2N)_2Ni]$.	Gefunden:
N 7,24	7,15 %.

Bei 100° wird das Anilin also quantitativ wieder abgegeben

4. Benzalpäonol-imin-nickel.



1. Versuch: Eine Lösung von 0,1 g Benzalpäonol in 5 ccm Alkohol wird mit einer Lösung von 0,055 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 10 ccm 25 %igem Ammoniak versetzt. Es entsteht ein orangegelber Niederschlag, der in einem kleinen Erlenmeyer mit Steigrohr eine Stunde lang mit der Mutterlauge erwärmt wird und so pulvrig wird. Man filtriert ihn ab und bringt ihr auf Ton. Ausbeute: etwa 0,13 g.

Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man nadelförmige Kristalle.

Analyse:

0,1221 g Rohprodukt gaben 3,00 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet:	Gefunden:
Monimin: 2,49	2,86 % N.
Diimin: 4,98	

Bei diesem Versuch ist also von den beiden Karbonylsauerstoffatomen des Nickelsalzes nur eins durch NH ersetzt worden.

2. Versuch: Zur Lösung von 0,1 g Benzalpäonol in 5 ccm Alkohol wird eine Lösung von 0,5 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 20 ccm 25 %igem Ammoniak gegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch gekocht und währenddessen in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Nach $1^1/_4$ Stunden filtriert man das nach und nach auskristallisierte rote Salz ab und trocknet es auf Ton.
Ausbeute: 0,07 g.

Analyse:

0,0701 g Rohprodukt gaben 1,5 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet:	Gefunden:
Monimin: 2,49	2,50 % N.

Trotz des Einleitens von Ammoniak wird also der Stickstoffgehalt nicht größer.

3. Versuch: Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Benzalpäonol in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,28 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 50 ccm 25 %igem wässrigem Ammoniak und kocht 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht zunächst ein orangegelber Niederschlag, der beim Erhitzen wieder verschwindet; nach einiger Zeit scheidet sich dann ein orangeroter Niederschlag aus, der heiß abfiltriert wird, da sich so das Komplexsalz leicht von unverändertem, bei höherer Temperatur flüssigem Benzalpäonol abtrennen läßt.
Ausbeute: 0,35 g.

Das Salz wird aus Pyridin, worin es außerordentlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Man erhält ein rotes, kristallines Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht.
Ausbeute: 0,15 g.

Analyse:

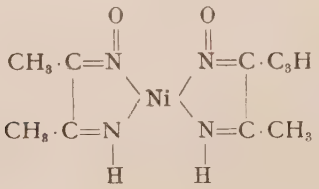
0,1645 g gaben bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0006 g.

Das Salz ist also pyridinfrei.

0,1008 g Substanz gaben 4,5 ccm N bei 19° und 749 mm.
0,0835 g Substanz gaben 0,0113 g NiO.

Berechnet für: $[(C_{16}H_{14}O_2N)_2Ni]$.		Gefunden:
N	4,98	5,14 %
Ni	10,42	10,63 %.

5. Diacetylmonoxim-imin-nickel.



Eine Mischung von 0,3 g Nickelacetat und 0,6 g Diacetylmonoxim wird mit $5^1/_2$ ccm 25 %igem wässrigem Ammoniak versetzt und dann die Lösung in einem kleinen Erlenmeyer $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Man läßt einige Stunden stehen, saugt die Kristalle ab und trocknet sie auf Ton.

Die Verbindung besteht aus mikroskopisch kleinen, glänzenden roten Täfelchen, die braungelb durchsichtig sind. In Pulverform braunrot gefällt.
Ausbeute: 0,14 g.

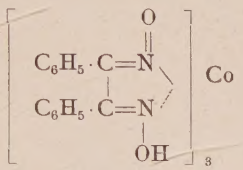
Analyse:

Man wäscht die Substanz mit Pyridin und trocknet sie bei 100°. Nur minimale Gewichtsabnahme.

0,0701 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 771 mm.
0,0887 g gaben 0,0256 g NiO.

Berechnet für: $[(C_4H_7ON_2)_2Ni]$.		Gefunden:
N	21,84	21,56 %
Ni	22,85	22,68 %.

6. Kobaltiverbindung des α-Benzildioxims.



Man schlämmt 0,2 g (3 Mol) α-Benzildioxim in 3 ccm 96 %igem Alkohol auf, gibt eine Lösung von 0,11 g (1 Mol) Natriumhexanitrokobaltiat in 3 ccm Wasser hinzu und erhitzt $2^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr.

Es entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der mit 96 %igem Alkohol, dann mit heißem Wasser gewaschen und noch feucht mit verdünnter Natronlauge behandelt wird, um das überschüssige Dioxim zu entfernen. Nach dem Waschen mit Wasser trocknet man die Verbindung auf Ton. Sie bildet ein dunkelbraunes Pulver.

Ausbeute: 0,05 g.

Ein einziges Mal wurde das Salz in Form schwarzer Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer erhalten. Es gelang aber nicht, den Versuch zu reproduzieren.

Analyse:

0,1499 g Substanz gaben 0,0113 g Co
3,292 mg Substanz gaben 0,292 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für: $[(C_{14}H_{11}O_2N_2)_3Co]$		Gefunden:
N	10,83	10,33 %
Co	7,60	7,54 %.

Lebenslauf.

Ich, Leni Buchholz, wurde am 16. August 1904 zu Magdeburg als Tochter des Oberregierungs- und -baurats Dr. ing. Richard Buchholz und seiner Ehefrau Maria geborene Warnecke geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1918 ab besuchte ich die reformrealgymnasiale Studienanstalt zu Stettin und ab Februar 1922 die Deutsche Oberschule mit Oberrealschulrichtung zu Koblenz, an der ich im März 1924 das Zeugnis der Reife erlangte. Ich studierte an den Universitäten München (S. S. 1924, W. S. 1924/25), Göttingen (S. S. 1925), Heidelberg S. S. 1927) und Bonn (W. S. 1925/26 bis W. S. 1926/27 und W. S. 1927/28 bis S. S. 1928) Chemie. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich im Juli 1926, das zweite im Mai 1928 in Bonn.

Unter Leitung von Herrn Professor Dr. Pfeiffer begann ich dann im Juni 1928 vorliegende Doktorarbeit, die ich im März 1930 zum Abschluß brachte.

Die mündliche Prüfung bestand ich am 9. Juli 1930.